

## 明細書

## 新規な多分岐高分子

## 技術分野：

本発明は、新規な多分岐高分子およびハイパーブランチポリマーに関し、より詳細には、分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、しかも分散度が低い（狭分散）新規な多分岐高分子およびハイパーブランチポリマーに関する。

## 従来技術：

ハイパーブランチポリマーは、デンドリマーに構造が類似した高分子である。この高分子は、デンドリマーに類似の化学的特性および物理的特性を有するにもかかわらず、デンドリマーに比して簡便に合成することができることから、近年注目されている。

従来、ハイパーブランチポリマーとしては、ポリスチレン構造を有するハイパーブランチポリマーについていくつかの報告例があり、モノマーに反応開始点を持たせることで目的とする多分岐高分子を合成できることが知られている（*Macromolecules*, 29, 1079 (1996)、*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, 955 (1998)を参照）。

しかしながら、これらの文献に記載されたハイパーブランチポリマーは、分子量や分散度を制御することが必ずしも容易ではなく、特に分岐度を高くした場合には、分散度の大きいポリマーしか得られていなかった。

したがって、分岐の割合、分子量、形状などを制御することにより、優れた物理的特性を有するハイパーブランチポリマーの開発が求められていた。

また、ATRP法（原子移動ラジカル重合法）を用いたハイパーブランチポリアクリレート合成法の報告例があり、AB型アクリルモノマーのリビングラジカル重合が例示されている（*Macromolecules*, 30, 5192 (1997)を参照）。AB\*型アクリルモノマーを重合開始点としたハイパーブランチポリマーを提供しているが、得られたハイパーブランチポリマーの構造に対

称性がなく、いわゆるスターポリマー特性を有するものではない。A B<sub>2</sub>型アクリルモノマーに関する知見は開示されていない。

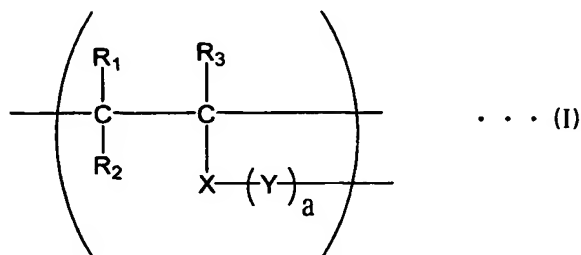
#### 発明の開示：

本発明はかかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、ハイパーブランチポリマーの構造の対称性が良好で、分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、しかも狭分散の多分岐高分子を提供することを課題とする。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたリビングラジカル重合法を用いて重合することにより、分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、かつ狭分散の多分岐高分子を容易に得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

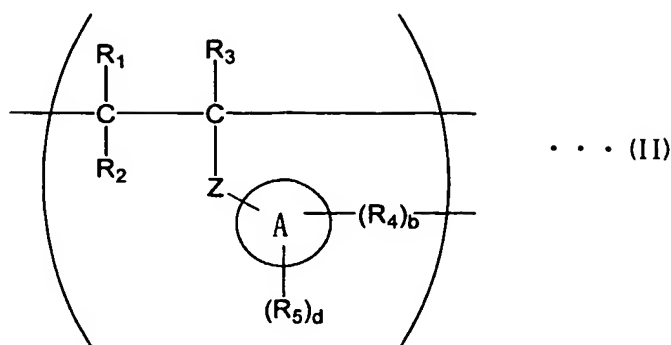
すなわち、本発明は、

#### (1) 式 (I)



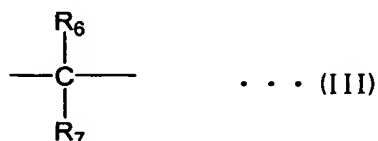
(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、R<sub>1</sub> と R<sub>3</sub> は、結合して環を形成してもよく、Xは3価以上の連結基を表す。Yは活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、aは2以上の整数を表し、Y同士は同一であっても相異なってもよい。) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする多分岐高分子に関し、

#### (2) 前記式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (II)



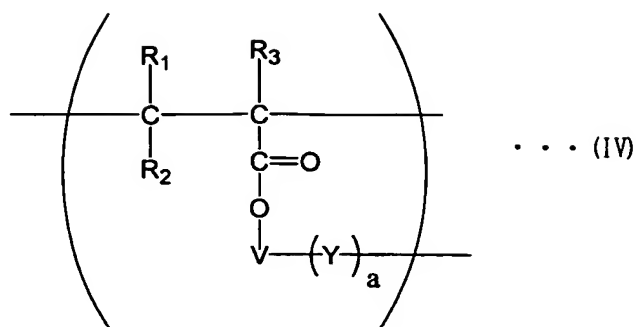
(式中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、 $Z$  は、単結合または2価以上の連結基を表し、 $A$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $R_4$  は、活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b$  は2以上の整数を表し、 $R_4$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_5$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d$  は0または1以上の整数を表し、 $d$  が2以上の場合、 $R_5$  同士は同一であっても相異なってもよい。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)の多分岐高分子に関し、

(3) 式(I I)中、 $Z$  が単結合であり、 $A$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_4$  が、式(I I I)



(式中、 $R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または他の繰り返し単位との結合手を表す。ただし、 $R_6$ 、 $R_7$  が、同時に他の繰り返し単位との結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする前記(2)の多分岐高分子、

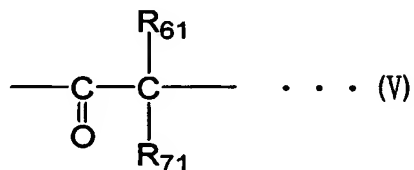
(4) 前記式(I)で表される繰り返し単位が、式(I V)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{Y}$ 、及び  $a$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{V}$  は、3価以上の連結基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする (1) に記載の多分岐高分子、

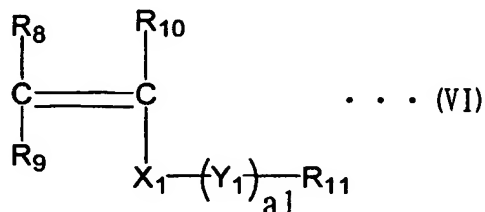
(5) 前記式 (IV) 中、 $\text{V}$  が、アルキレンポリオキシ基であることを特徴とする (4) に記載の多分岐高分子、

(6) 前記式 (IV) 中、 $\text{Y}$  が、式 (V)



(式中、 $\text{R}_{61}$ 、及び  $\text{R}_{71}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または、他の繰り返し単位との結合手を表す。但し、 $\text{R}_{61}$ 、 $\text{R}_{71}$  が、同時に他の繰り返し単位の結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする (4) または (5) に記載の多分岐高分子、

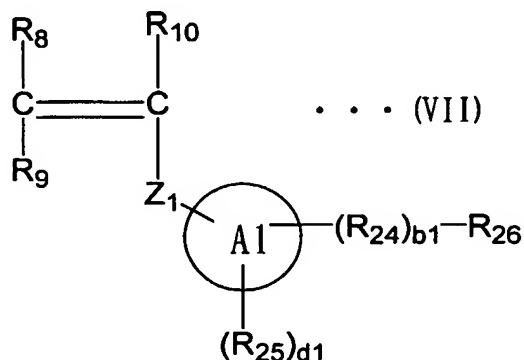
(7) 式 (VI)



(式中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $\text{R}_8$  と  $\text{R}_{10}$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{X}_1$  は3価以上の連結基を表す。 $\text{Y}_1$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a1$  は2以上の

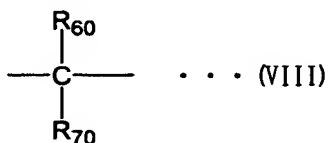
整数を表し、 $Y_1$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物を、金属触媒を用いたリビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とする多分岐高分子、

(8) 前記式 (VI) で表される化合物が、式 (VII)



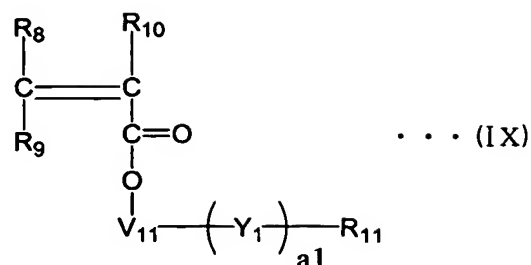
(式中、 $R_8 \sim R_{10}$  は前記と同じ意味を表し、 $Z_1$  は、単結合または2価以上の連結基を表し、 $A1$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $R_{24}$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b1$  は2以上の整数を表し、 $R_{24}$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{25}$  は、ハロゲン原子または有機基を表し、 $d1$  は0または1以上の整数を表し、 $d1$  が2以上の場合、 $R_{25}$  同士は、同一であっても相異なってもよい。 $R_{26}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物であることを特徴とする(7)に記載の多分岐高分子、

(9) 前記式 (VII) 中、 $Z_1$  が単結合であり、 $A1$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_{24}$  が、式 (VIII)



(式中、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいC1～C6アルキル基を表す。ただし、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  が、同時にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする(8)に記載の多分岐高分子、

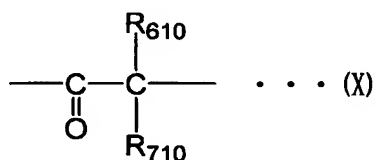
(10) 前記式 (VI) で表される化合物が、式 (IX)



(式中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$  は、それぞれ前記と同じ意味を表し、 $\text{V}_{11}$  は、3価以上の連結基を表し、 $\text{Y}_1$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a1$  は2以上の整数を表し、 $\text{Y}_1$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $\text{R}_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物であることを特徴とする(7)に記載の多分岐高分子、

(11) 前記式 (IX) 中、 $\text{V}_{11}$  が、アルキレンポリオキシ基であることを特徴とする(10)に記載の多分岐高分子、

(12) 前記式 (IX) 中、 $\text{Y}_1$  が、式 (X)



(式中、 $\text{R}_{610}$ 、及び $\text{R}_{710}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または、他の繰り返し単位との結合手を表す。但し、 $\text{R}_{610}$ 、 $\text{R}_{710}$  が、同時に他の繰り返し単位の結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする(10)または(11)のいずれかに記載の多分岐高分子に関し、

(13) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、 $1.01 \sim 9.99$  であることを特徴とする前記(1)～(12)いずれかの多分岐高分子、

(14) 数平均分子量 ( $M_n$ ) が、 $200 \sim 20,000,000$  の範囲であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかの多分岐高分子、

(15) 多分岐高分子が、ハイパーブランチポリマーであることを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかの多分岐高分子、

(16) 炭素-炭素結合により分岐し、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01～9.99の範囲であることを特徴とするハイパーブランチポリマー、

(17) 2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたりビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とするハイパーブランチポリマー、

(18) 数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000の範囲であることを特徴とする前記(16)または(17)のいずれかに記載のハイパーブランチポリマー、

(19) ポリマー末端に、官能基を有することを特徴とする前記(16)～(18)のいずれかに記載のハイパーブランチポリマー、

(20) (1)～(15)のいずれかに記載の多分岐高分子、または、(16)～(19)のいずれかに記載のハイパーブランチポリマーをコアとすることを特徴とするスターポリマーが提供される。

以下、本発明の多分岐高分子を詳細に説明する。

## 1) 多分岐高分子

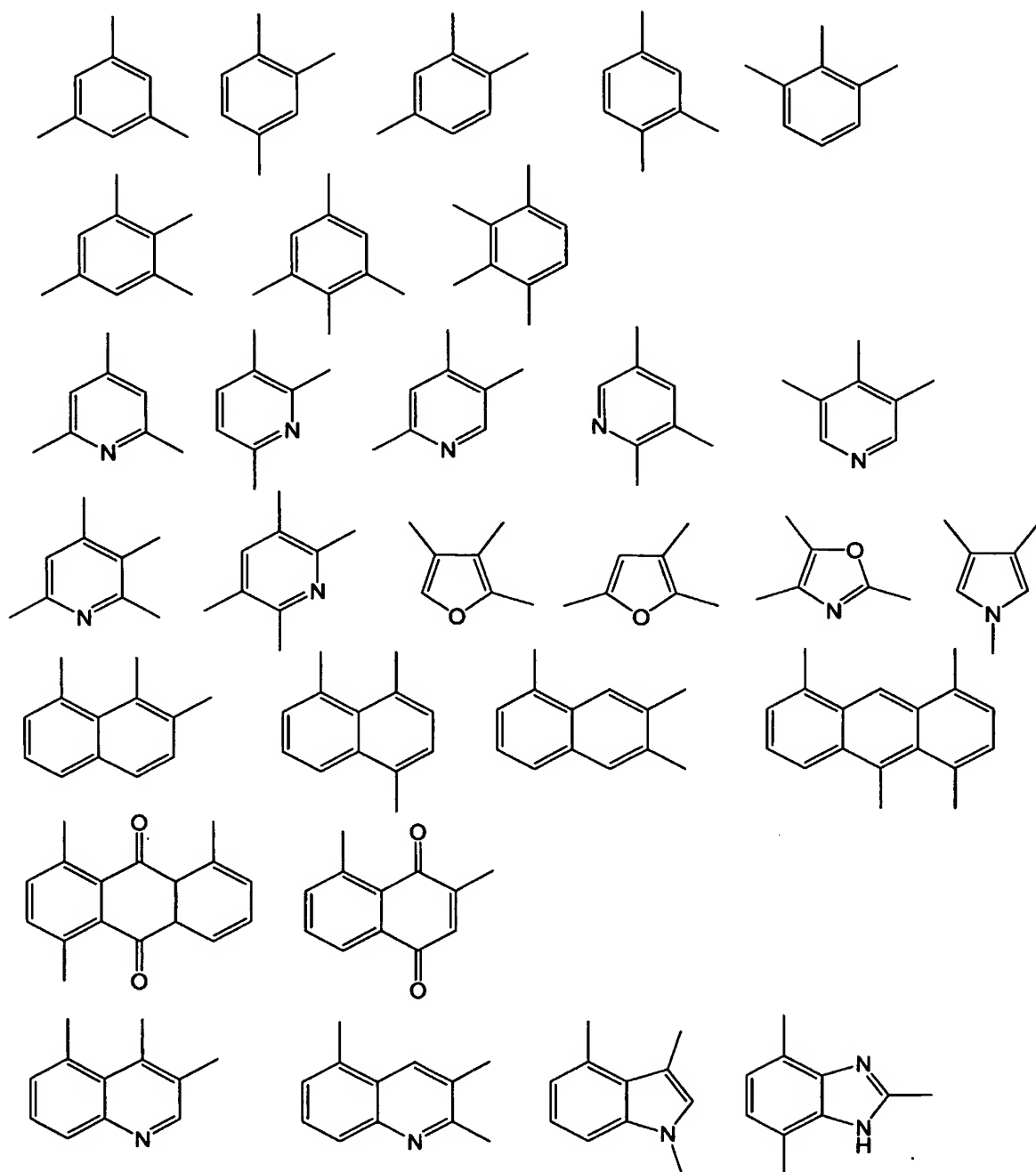
### (1) 多分岐高分子

本発明の多分岐高分子は、前記式(I)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

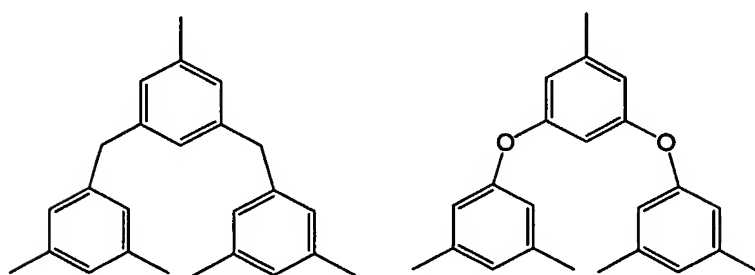
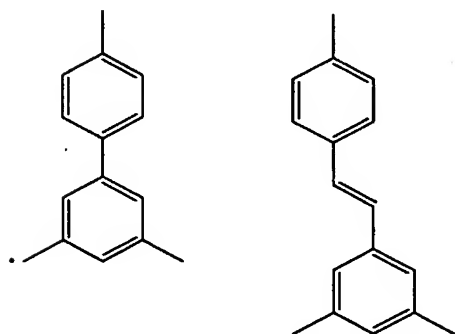
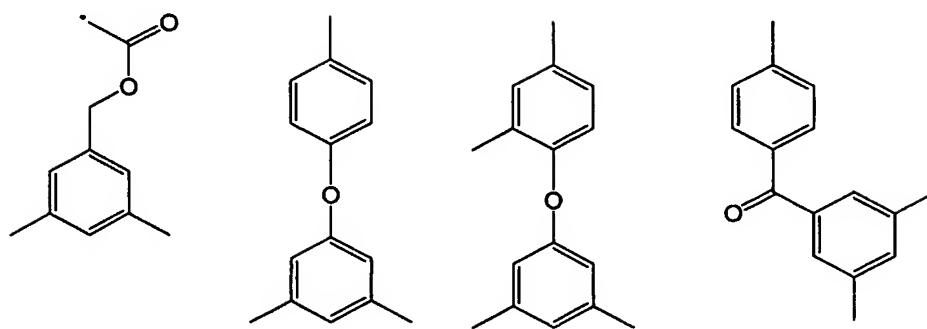
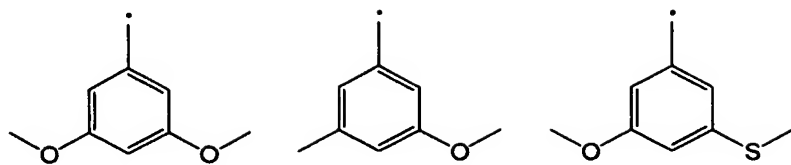
前記式(I)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；等が挙げられる。炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、1～10であるのが好ましい。

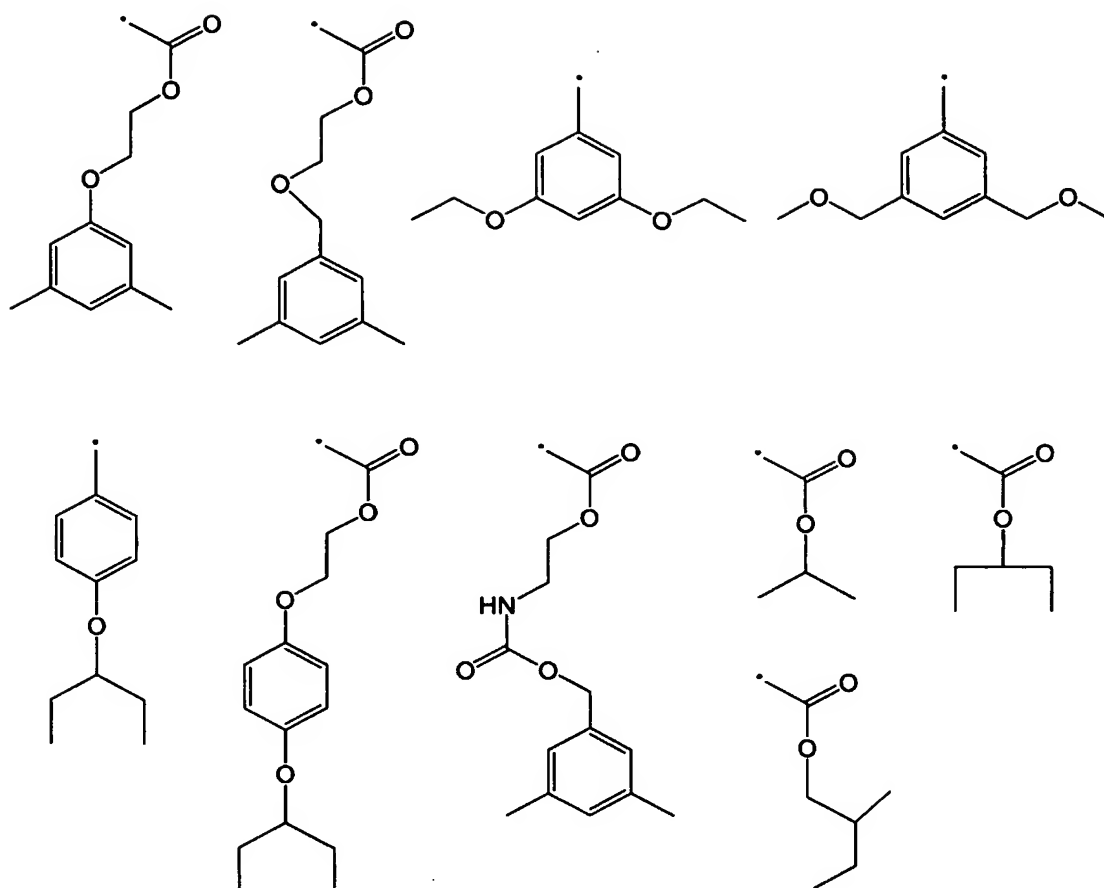
また、 $R_1$ と $R_3$ は、結合して環を形成してもよい。

Xは3価以上の連結基を表し、結合手を3以上有する官能基であれば、特に制限されない。具体的には以下に示す官能基が例示される。









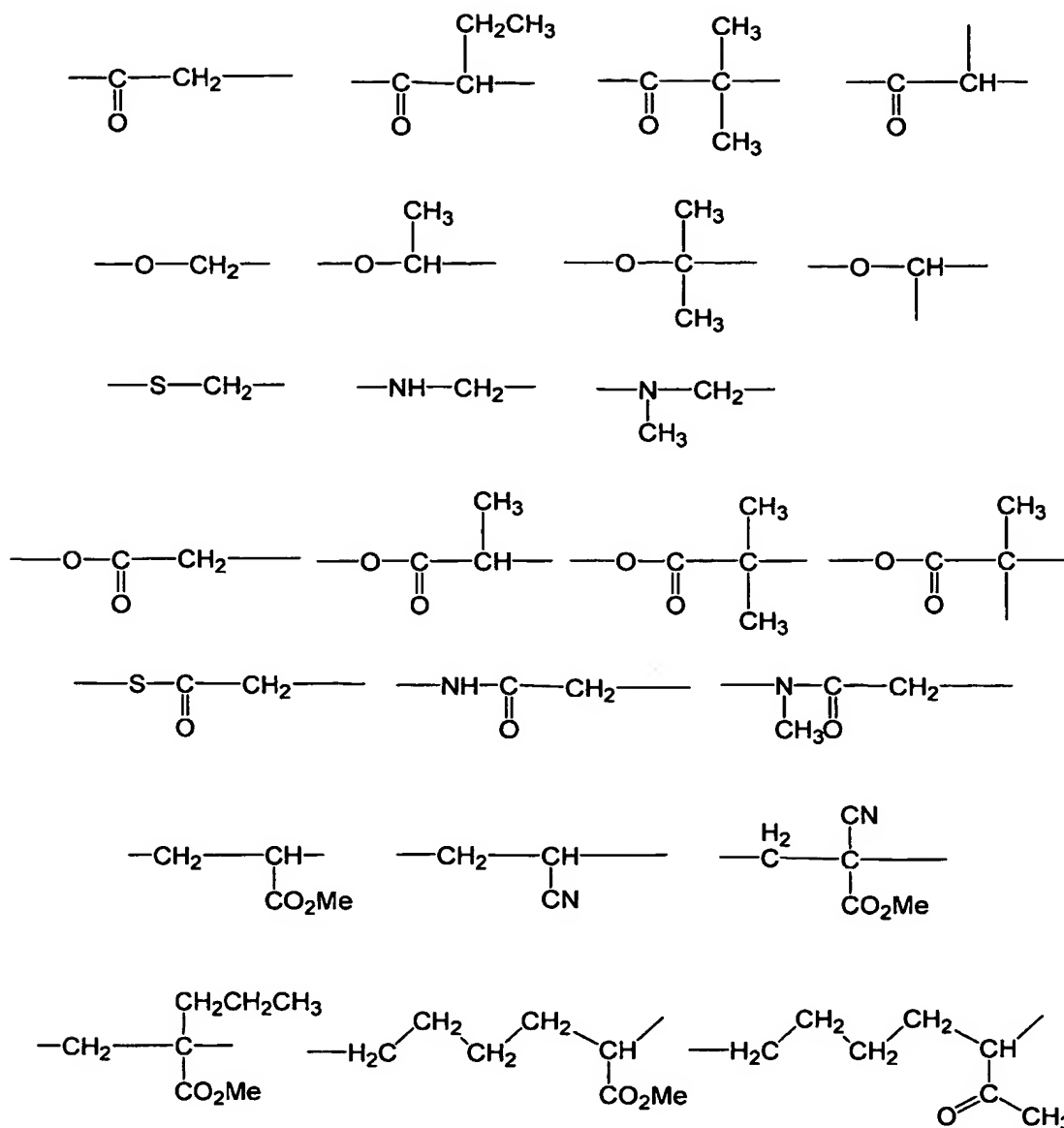
(式中、・は、 $R_3$  が結合する炭素原子に結合する末端を表す。その他特に記載のないものについての結合位置は、限定されるものではない。)

Yは、活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表す。aは2以上の整数を表し、Y同士は同一であっても相異なってもよい。

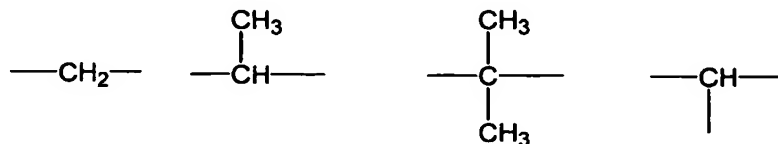
ここで、「活性ハロゲン原子を有することのできる官能基」とは、構成する炭素原子にハロゲン原子が結合した場合に、そのハロゲン原子が活性ハロゲン原子となるような構造を有する官能基という意味である。具体的には、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホニル基、ニトリル基、ニトロ基等の電子吸引基等の $\alpha$ 位にハロゲン原子を有することのできる官能基を例示することができる。

Yに結合するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子が好ましい。

Yの具体例としては、以下の官能基が挙げられる。



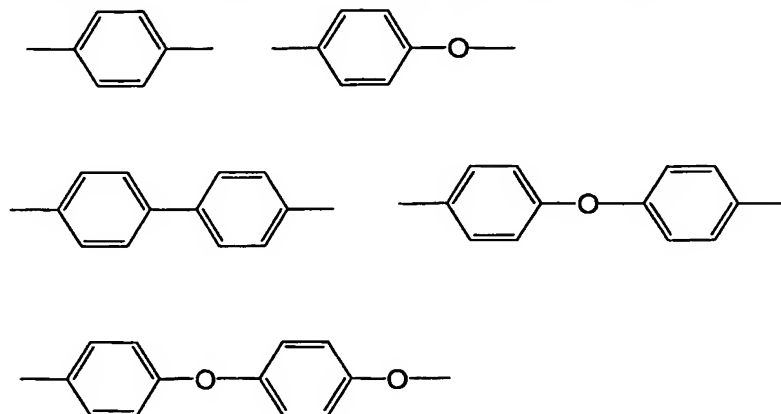
また、Xが芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である場合には、Yとしては、下記に示す官能基が例示される。

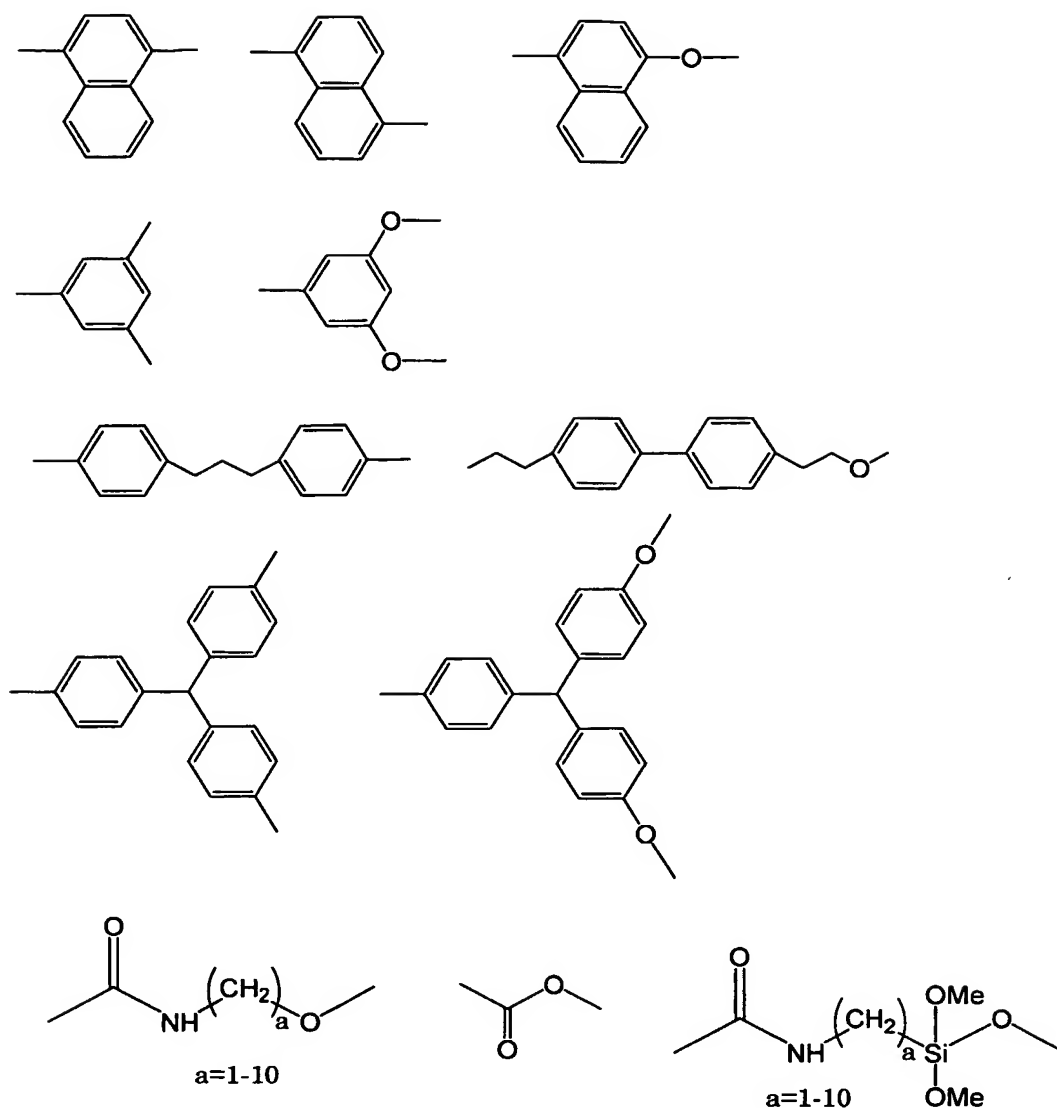


本発明において、前記式（I）で表される繰り返し単位は、前記式（I I）で表される繰り返し単位であるのが好ましい。

式 (I I) 中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、 $Z$  は、単結合または 2 価以上の連結基を表す。

2 価以上の連結基としては、結合手を 2 以上有する官能基であれば特に限定されないが、例えば、下記に示す連結基が例示される。





前記式 (I I) において、Aは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。また、芳香族複素環基としては、ピリジン、ピロール、フラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、インドール、ベンゾイミダゾールなどの芳香族複素環の基が挙げられる。

R<sub>4</sub> は、末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表す。bは2以上の整数を表し、R<sub>4</sub> 同士は同一であっても相異なってもよい。

R<sub>4</sub> の具体例としては、Yで例示したものと同様のものが挙げられる。

$R_5$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d$  は 0 または 1 以上の整数を表す。 $d$  が 2 以上の場合、 $R_5$  同士は同一であっても相異なっていてよく、また、 $R_5$  同士は相互に結合して環を形成してもよい。

$R_5$  の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基などの炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；などが挙げられる。

本発明において、前記式 (I I) で表される繰り返し単位は、式 (I I) 中、 $Z$  が単結合であり、 $A$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_4$  が、前記式 (I I I) で表される官能基である繰り返し単位であるのがより好ましい。

式 (I I I) において、 $R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または他の繰り返し単位との結合手を表す。ただし、 $R_6$ 、 $R_7$  が、同時に他の繰り返し単位との結合手となることはない。

$R_6$ 、 $R_7$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、ベンジル基、トリフルオロメチル基などが挙げられる。前記置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数（アルキル基部分）は特に制限されないが、1～6であるのが好ましい。

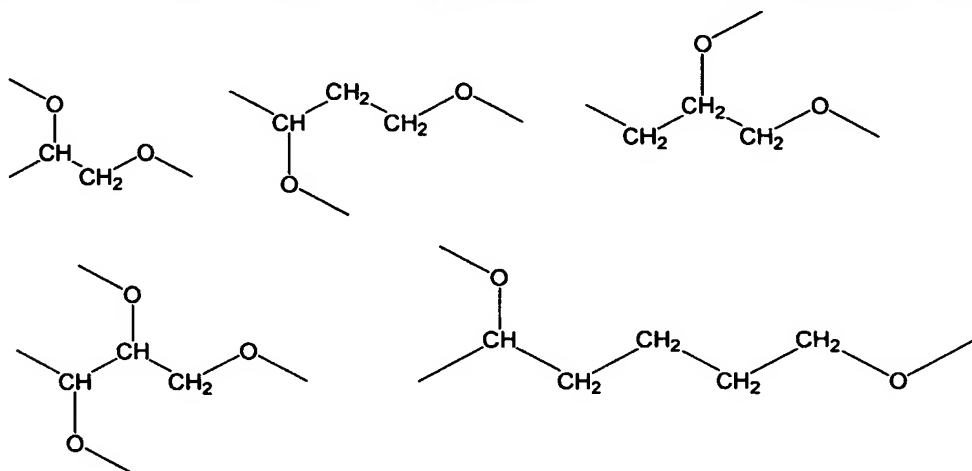
また、他の繰り返し単位の結合手となる場合とは、 $R_6$ 、 $R_7$  が結合している炭素を基点として、さらにポリマー鎖が伸長することをいい、例えば、 $-CHCl_2$  などのハライド化合物を用いて重合を行なった場合を示す。

また、本発明において、前記式 (I) で表される繰り返し単位は、前記式 (I V) で表される繰り返し単位であるのが好ましい。

前記式 (I V) 中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、 $V$  は、3 価以上の連結基を表し、結合手を 3 以上有する官能基であれば、特に制限されない。具体的

には前記Xと同じ官能基が例示され、特にアルキレンポリオキシ基を好ましく例示することができる。

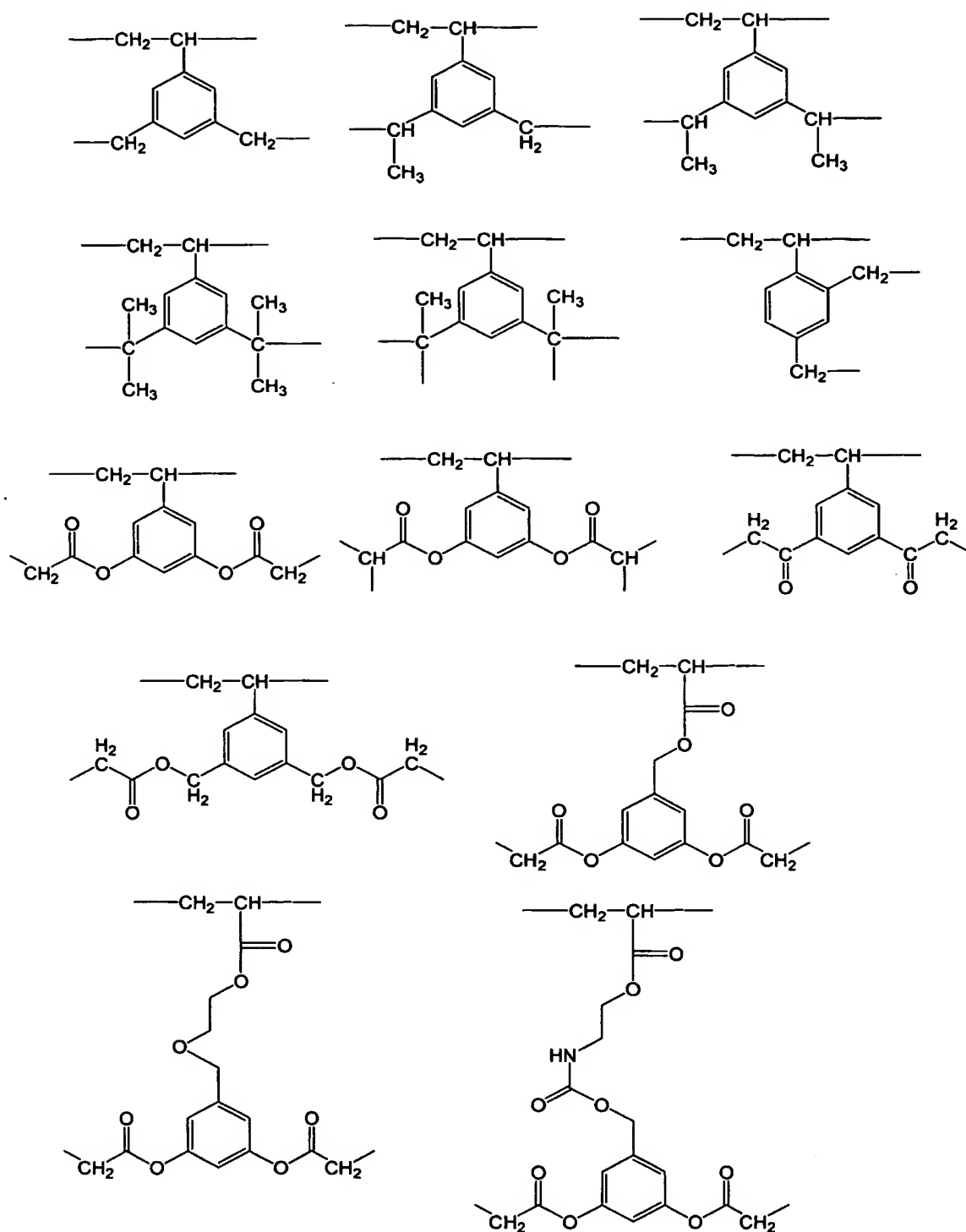
アルキレンポリオキシ基として具体的には、下記に示す連結基が例示される。



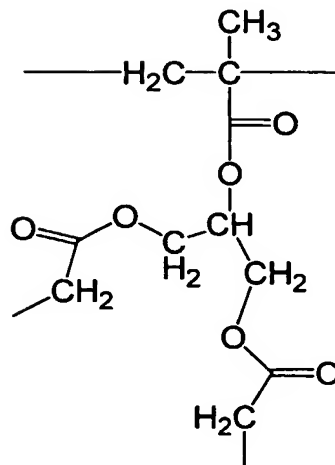
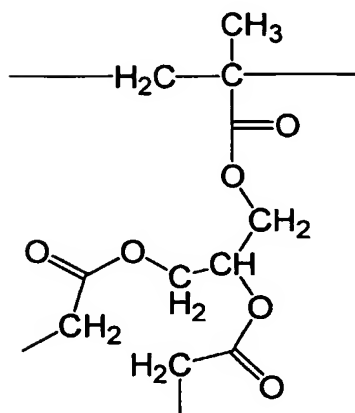
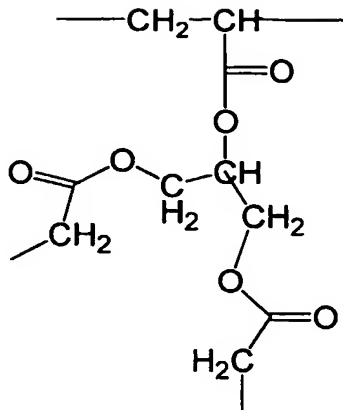
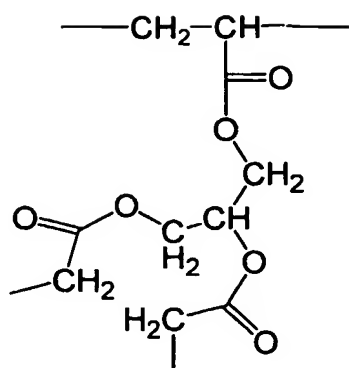
前記式 (I V) 中、Yは前記と同じ意味を表し、Yは前記式 (V) で表される繰り返し単位であるのが好ましい。

前記式 (V) 中、 $R_{61}$ 、及び $R_{71}$ は前記 $R_6$ 、及び $R_7$ と同じ意味を表し、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または、他の繰り返し単位との結合手を表す官能基であれば、特に制限されない。但し、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$ が、同時に他の繰り返し単位の結合手となることはない。具体的には前記と同じ官能基が例示される。

前記式 (I) として、具体的には、下記式に示すものが挙げられる。







本発明の多分岐高分子は、分岐度が高いにも係わらず、分散度が低く（狭分散）、しかも分岐末端に修飾が容易であることから、従来にはない特性を有する。

本発明の多分岐高分子の数平均分子量（ $M_n$ ）は特に限定されないが、200～20,000,000の範囲が好ましい。

本発明の多分岐高分子の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）は、特に制限されないが、1.01～9.99の範囲が好ましく、1.01～5.50の範囲がより好ましく、1.01～2.50の範囲が特に好ましい。

本発明の多分岐高分子はハイパーブランチポリマーであるのが好ましい。ハイパーブランチポリマーは、デンドリマーなどの樹状ポリマーと同様に、分岐の上に分岐を有し、線状および完全に分岐した繰り返し単位の混合物を含む高分子で

ある。

本発明の多分岐高分子は、分子末端部に残存する活性ハロゲン原子を反応させることにより修飾することができる。例えば、酢酸塩と反応させることでアセチル化することができる。

## (2) 多分岐高分子の製造

本発明の多分岐高分子の製造方法としては、前記式 (I) で表される繰り返し単位を有する高分子が得られる方法であれば特に制約されないが、前記式 (V I) で表される化合物をモノマーとして用いるリビングラジカル重合法を好ましく例示することができる。この方法によれば、構造が制御された本発明の多分岐高分子を、簡便かつ効率よく製造することができる。

式 (V I) 中、 $R_8 \sim R_{10}$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_8$  と  $R_{10}$  は、結合して環を形成してもよい。 $R_8 \sim R_{10}$  の具体例としては、前記  $R_1 \sim R_3$  の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$X_1$  は 3 価以上の連結基を表し、その具体例としては、前記 X の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$Y_1$  は、末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、その具体例としては、前記 Y の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$a_1$  は 2 以上の整数を表し、 $Y_1$  同士は同一であっても相異なってもよい。

$R_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

本発明においては、前記式 (V I) で表される化合物として、前記式 (V I I)、(I X) で表される化合物の使用が好ましい。

式 (V I I) 中、 $Z_1$  は単結合または 2 価以上の連結基を表し、その具体例としては、前記 Z の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$A_1$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、その具体例としては、前記 A の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$R_{24}$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b_1$  は 2 以上の整数を表し、 $R_{24}$  同士は同一であっても相異なってもよい。R

$R_{24}$  の具体例としては、前記  $R_4$  の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$R_{25}$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d_1$  は 0 または 1 以上の整数を表し、 $d_1$  が 2 以上の場合、 $R_{25}$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{25}$  の具体例としては、前記  $R_5$  の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$R_{26}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

本発明においては、前記式 (V I I) で表される化合物の中でも、 $Z_1$  が単結合であり、 $A_1$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_{24}$  が前記式 (V I I I) で表される官能基である化合物を用いるのがより好ましい。

式 (V I I I) 中、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい C 1 ~ C 6 アルキル基を表す。ただし、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  が、同時にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  の具体例としては、前記  $R_6$ 、 $R_7$  の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

式 (I X) 中、 $V_{11}$  は、前記 V と同じ 3 価以上の連結基を表し、その具体例としては、前記 X の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

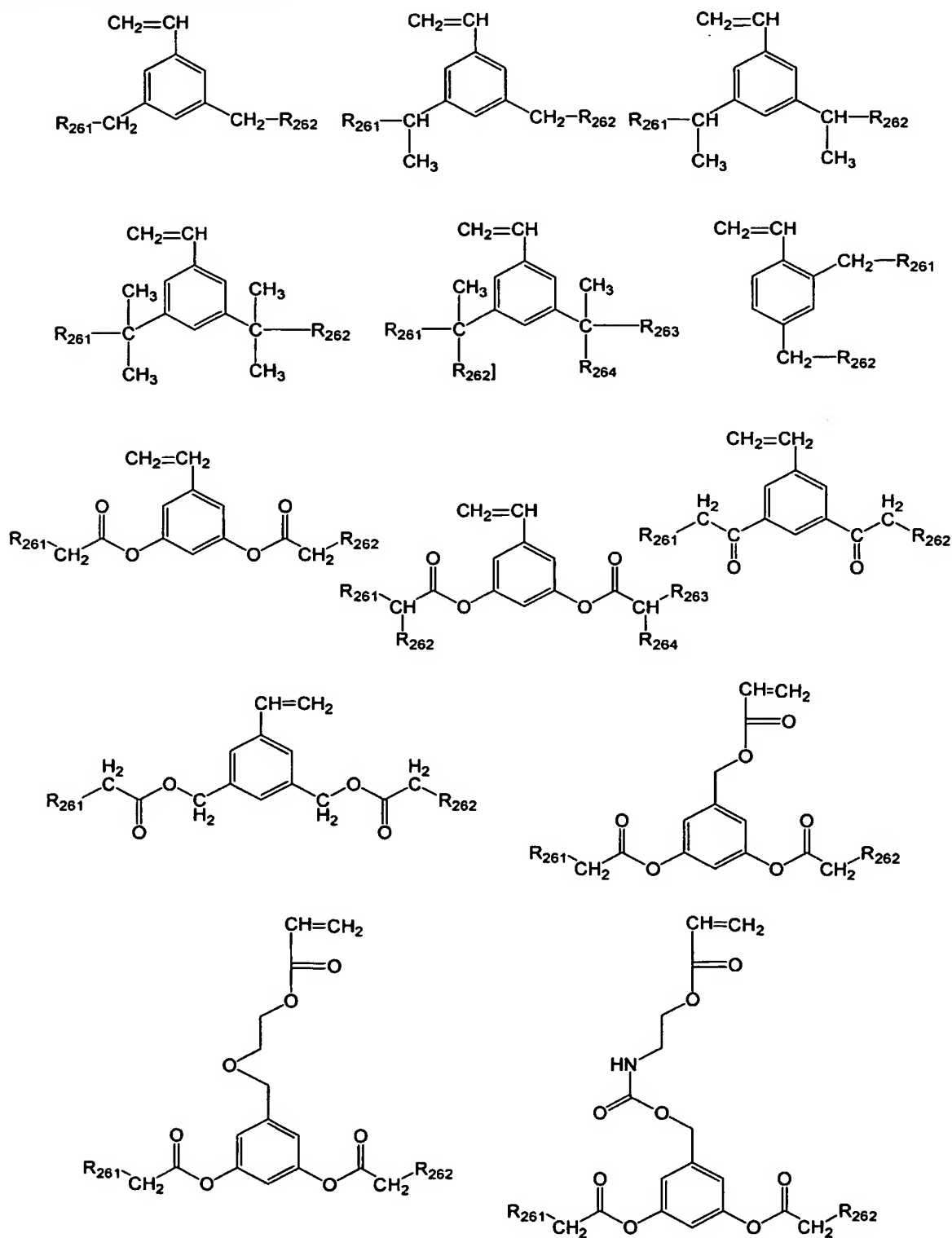
$R_8 \sim R_{10}$  は、それぞれ前記と同じ意味を表し、 $Y_1$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $R_8 \sim R_{10}$  の具体例としては、前記  $R_1 \sim R_3$  の具体例として列記したものと同様のものが挙げられ、 $Y_1$  の具体例としては、前記 Y の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$a_1$  は 2 以上の整数を表し、 $Y_1$  同士は同一であっても相異なってもよい。

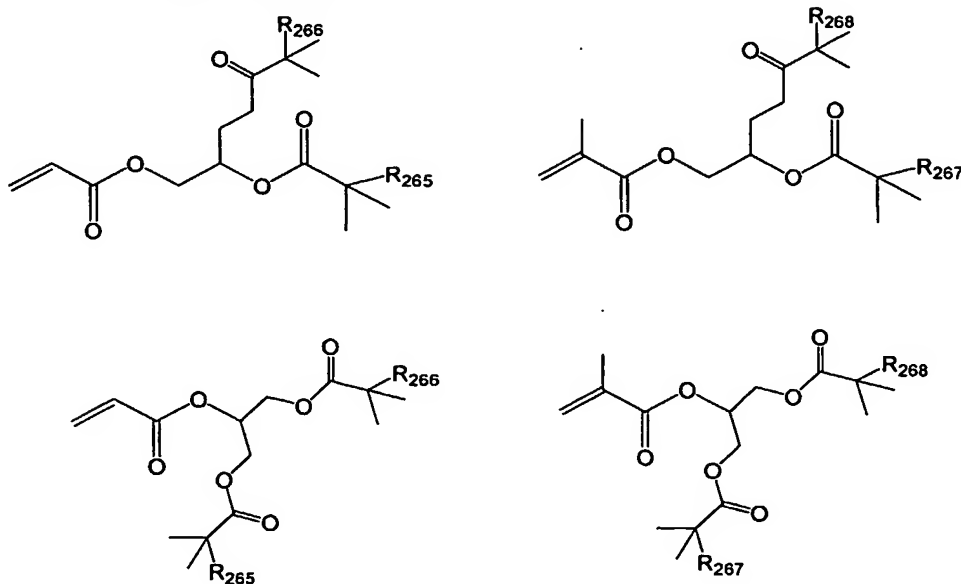
$R_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

式 (X) 中、 $R_{610}$ 、 $R_{710}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい C 1 ~ C 6 アルキル基を表す。ただし、 $R_{610}$ 、 $R_{710}$  が、同時にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。 $R_{610}$ 、 $R_{710}$  の具体例としては、前記  $R_6$ 、 $R_7$  の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

前記式 (V I) で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。下記式中、 $R_{261} \sim R_{264}$  は、それぞれ独立して塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子を表す。



前記式式（IX）で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。下記式中、 $R_{265} \sim R_{268}$  は、それぞれ独立して塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子を表す。



リビングラジカル重合法に用いられる触媒として公知の金属錯体を例示することができる。中でも一価の銅錯体、二価の鉄錯体、二価のルテニウム錯体、テルル錯体が好ましく、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅などの一価の銅錯体；（1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル）メチルテルル、（1-シアノ-1-メチルエチル）メチルテルル、 $\alpha$ -メチルベンジルメチルテルル、ベンジルメチルテルル、メチルベンゾイルテルルなどのテルル錯体をより好ましく例示することができる。

銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高める配位子として、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、アルキルアミン（トリブチルアミンなど）、ポリアミン（テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルエチレンジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントトラミンなど）などを添加することができる。

用いる触媒の量は、求める多分岐高分子の分子量により適宜選択することができるが、使用するモノマーに対して1～50モル%の範囲が好ましく、5～45モル%、さらに20～40モル%の範囲が好ましい。

リビングラジカル重合法においては、さらに、遷移金属錯体に作用することにより、ラジカル重合を促進させる活性化剤として、公知のルイス酸および／またはアミン類を使用することができる。

重合方法は特に制限されず、慣用の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、または乳化重合などが採用できるが、溶液重合が特に好ましい。

溶液重合を行う場合、溶媒としては特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；*n*-ヘキサン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど多価アルコール誘導体類；などが使用できる。

このような溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用できる。

前記式(VI)で表される化合物をリビングラジカル重合法にて重合することにより、本発明の多分岐高分子を製造することができる。前記式(VI)で表される化合物をリビングラジカル重合する方法としては、具体的には、下記の(a)～(d)の方法が挙げられる。

(a) 式(VI)で表される化合物の単独重合体からなる多分岐高分子を製造する方法、

(b) 式(VI)で表される化合物と別の重合性不飽和単量体を反応系に同時に添加してランダム共重合体からなる多分岐高分子を製造する方法、

(c) 式(VI)で表される化合物と別の重合性不飽和単量体を反応系に逐次的に添加してランダム共重合体からなる多分岐高分子を製造する方法、

(d) 式(VI)で表される化合物と別の重合性不飽和単量体を反応系に逐次的に添加してグラジエント共重合体からなる多分岐高分子を製造する方法。

重合は、通常、真空または窒素、アルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下、温度0～200℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは80～120℃、

常圧または加圧下において行うことができる。

重合反応過程の追跡および反応終了の確認は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、膜浸透圧法、NMRなどにより容易に行うことができる。

共重合反応終了後は、カラム精製、または、例えば水や貧溶媒中に投入して析出したポリマー分を濾過、乾燥させるなど、通常分離精製方法を適用することにより共重合体を得ることができる。

本発明の多分岐高分子の分子量は特に制限されないが、数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000の範囲が好ましく、さらに1,000～20,000,000の範囲、5,000～150,000の範囲を好ましく例示することができる。

重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) は、特に制限されないが、1.01～9.99の範囲が好ましく、1.01～5.50の範囲、さらに1.01～2.50の範囲を好ましく例示することができる。

なお数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) は、多角度光散乱検出法 (以下MALS法と略す) を用いて測定した値を採用した。

また、さまざまな形状、または性状を有する多分岐高分子のうち本発明の方法を用いることで、従来分子量制御が困難であると考えられていたハイパーブランチポリマーを分子量制御して製造することができるようになった。すなわち、従来にない性状のハイパーブランチポリマーを製造することが可能になった。

さらに本発明の多分岐高分子は、その末端に他の官能基へ変換可能な官能基を有することができることを特徴とするこの末端の官能基を利用して、さらにポリマー鎖を伸長することも可能である。

## 2) スターポリマー

本発明のスターポリマーは、本発明の多分岐高分子をコアとすることを特徴とする。

本発明の多分岐高分子を用いたスターポリマーは、分岐度の異なるポリマーを自由に選択してコアに用いられ、必要に応じてアーム数を変えられることを特徴

とする。

本発明のスターポリマーの製造方法として、具体的には、

(1) 本発明の多分岐高分子の末端官能基を利用し、リビングラジカル重合法を用いてアームとしてポリマー鎖を伸長する方法

(2) 本発明の多分岐高分子の末端の官能基を利用し、あらかじめ調整した多分岐高分子の末端官能基と反応しうる末端を有するポリマー鎖を反応させる方法等を例示することができ、特に(1)に示す方法を用いた場合には、多分岐高分子の末端よりポリマー鎖が徐々に伸長するため、末端官能基を有効に利用することができ、さらに、アームポリマー鎖の分子量を揃えることができるので好ましい。

図面の簡単な説明：

図1は、実施例1で得られた多分岐高分子1の2wt%テトラヒドロフラン溶液中の粒子径を表す図である。

発明を実施するための最良の形態：

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

#### 実施例

##### (合成例)

##### (1) 3, 5-ビス(クロロメチル)スチレン (BCMS) の合成

200mlの反応容器に、3, 5-ビス(メトキシメチル)ブロムベンゼン13.4g (54.7mmol)、マグネシウム3.25g (134mmol) およびテトラヒドロフラン (以下「THF」と略す) 60ml からグリニャール溶液を調製した。次いで、この溶液にジメチルホルムアミド (DMF) 30ml (387mmol) を0℃で滴下し、滴下終了後、室温で3時間さらに攪拌した。得られた反応液から溶媒を減圧除去し、2N-塩酸を加えた。得られた反応混合物をジエチルエーテル50mlで3回抽出し、有機層を集め、水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して得られる残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィにより精製して、目的とする3, 5-ビス(メトキシメチ

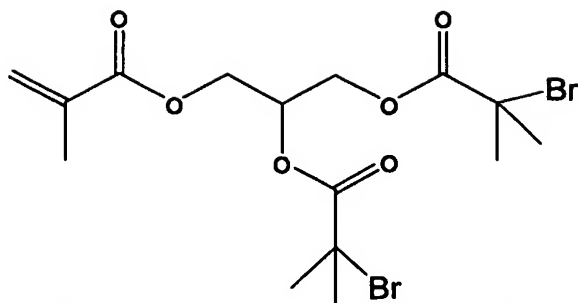


ル)ベンズアルデヒド 8.36 g (43.0 mmol) を粘稠液体として得た。  
収率 79%

次に、3, 5-ビス(メトキシメチル)ベンズアルデヒド 8.36 g (43.0 mmol) の THF 30 ml 溶液を、メチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド 18.5 g (51.7 mmol) とカリウムターシャリーブトキシイド 7.24 g (64.5 mmol) の THF 40 ml 溶液に 0℃ で滴下した。反応液を 0℃、3 時間攪拌後、水 30 ml を加えて、残存するカリウムターシャリーブトキシイドを失活させた。有機層を分取し、水層をエーテル 50 ml で 3 回抽出した、有機層を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して得られる残留物に n-ヘキサン 80 ml を加えて、過剰のメチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイドとトリフェニルフォスフィンオキシドを沈澱させた。不溶物を濾別した後、濾液の濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製して、目的とする 3, 5-ビス(メトキシメチル)スチレン 5.52 g (28.7 mmol) を無色の油状として得た。収率 67%

引き続き、200 ml の反応容器に、四塩化炭素 30 ml に 3, 5-ビス(メトキシメチル)スチレン 2.76 g (14.4 mmol) を溶解し、三塩化ホウ素 1.0 M の塩化メチレン溶液 40 ml を 0℃ で滴下し、0℃ で 12 時間さらに攪拌した。反応液にメタノールを加えて過剰の三塩化ホウ素を処理した後、このものを 5% NaOH 溶液 150 ml (100 g の氷を加えた) に注いだ。有機層を分取し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。溶媒を除去して得られる残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製して、目的とする 3, 5-ビス(クロロメチル)スチレン 1.57 g (7.81 mmol) を透明液体として得た。収率 54%

(2) 2, 3-ビス(2-ブロモ-2-メチル-プロパノイルオキシ-プロピル-2-メチル-プロペネート) の合成



500 ml の反応容器に、メタクリル酸グリシジル 7.8 g (55 mmol)、2-ブロモイソ酪酸 18.3 g (110 mmol) を仕込み、トリエチルアミン 16.3 g (161.4 mmol) を滴下した。70℃で5時間攪拌した。溶液を冷却してクロロホルムに溶解後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。この抽出溶液を濃縮して、 $^1\text{H-NMR}$ で化合物の生成を確認した。

次に、この抽出溶液にピリジン 5.94 g (75 mmol) を加え、0℃に冷却下に2-ブロモイソ酪酸プロマイド 13.8 g (60 mmol) を加え、室温で終夜攪拌した。反応液を水洗、クロロホルム抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した溶液をシリカゲルカラム（ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）で生成した。無色透明粘性化合物 22.4 g（収率 89%：メタクリル酸グリシジル仕込み換算）を得た。

（実施例 1）

### （3）多分岐高分子 1 の合成

100 ml の反応容器に、上記（1）で得た 3, 5-ビス(クロロメチル)スチレン 2.28 g (11.3 mmol)、塩化銅（I）0.336 g (3.40 mmol)、ピピリジル 1.06 g (6.80 mmol) およびクロロベンゼン 12 ml を加えて、均一に混合した後、水流アスピレーターを用いて内部を脱気した。反応系を窒素置換後、反応容器を密閉し、予め 115℃に設定したオイルバス中で90分攪拌した。反応混合物に THF を約 20 ml 加え、空气中で室温で約 30 分攪拌した。得られた混合物をアルミナカラムで精製して、メタノールで再沈殿することにより、多分岐高分子 1 を黄色粘性物として 1.04 g 得た。このものの重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法（以下「GPC 法」と略す）にてポリスチレン換算で測定した結果、 $M_w = 3958$ （ $M_w/M_n = 1.74$ ）、多角度光散乱検出法（以下 MALS 法と略す）では、

$M_w = 14510$  ( $M_w/M_n = 1.71$ ) であった。

#### (4) 多分岐高分子 1 溶液の粒径分布

##### <粒径分布の測定法>

実施例 1 で得られた多分岐高分子 1 のテトラヒドロフラン (THF) に溶解して、0.03、0.2、2、5 wt % の溶液を調整した。

HPPS (MALVERN Inst. 社製粒径測定装置) を用いて粒子径を測定した。

##### <粒径、粒径分布の測定結果>

平均粒子径は、それぞれ 6.2 nm (5 wt % 溶液)、7.2 nm (2 wt % 溶液)、8.0 nm (0.2 wt % 溶液)、6.4 nm (0.03 wt % 溶液) であった。また、その 2 wt % 溶液の粒径分布を図 1 に示した。

同様に、テトラヒドロフラン溶媒に代えてトルエン、ヘキサン、アセトン、ジメチルホルムイミド、クロロホルムで調整した 2 wt % 溶液の平均粒子径は、いずれも 7 nm であり、溶媒による影響は認められなかった。

また、図 1 より、多分岐高分子 1 の溶液は、透明な単分散の粒径分布を有するナノ粒子をであることがわかった。

#### (実施例 2)

#### (5) 多分岐高分子 2 の合成

100 ml の反応容器に、上記 (2) で得たモノマー 2.10 g (4.58 mmol)、臭化銅 (I) 0.197 g (1.37 mmol)、ピピリジル 0.43 g (2.75 mmol) およびクロロベンゼン 7.9 g を加えて、均一に混合した後、水流アスピレーターを用いて内部を脱気した。反応系を窒素置換後、反応容器を密閉し、予め 110 °C に設定したオイルバス中で 90 分攪拌した。得られた混合物をテトラヒドロフラン (THF) 溶媒を用いシリカゲルカラムで精製、濃縮した溶液をヘキサンで 2 回再沈殿を行なった。多分岐高分子 2 を無色透明粘性化合物として 0.68 g (収率 32 %) 得た。このものの重量平均分子量は、「GPC 法」にてポリスチレン換算で測定した結果、 $M_w = 9640$  ( $M_w/M_n = 1.18$ )、「MALS 法」では、 $M_w = 5144$  ( $M_w/M_n = 1.16$ ) であった。

## (実施例 3)

## (6) ポリマーアームによる多分岐高分子の修飾 (多分岐高分子 3 の合成)

窒素置換した 200 ml 反応容器に、トルエン 53 g および THF 5.4 g を加えて、 $-40^{\circ}\text{C}$  に冷却した。そこへ、*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 ( $1.61\text{ mol/l}$ ) 3.2 g をゆっくりと滴下し、さらに、*p*-tert-ブトキシスチレン 10.0 g ( $56.7\text{ mmol}$ ) を加え、リビングアニオン重合を行った。

ガスクロマトグラフィー (GC) によりモノマーの消費を確認後、サンプリングして、GPC 法にて  $M_n = 3903$  ( $M_w/M_n = 1.16$ ) のポリマーが得られたことを確認した。

反応液に、実施例 1 で得た多分岐高分子 (多分岐高分子 1) 0.5 g のトルエン 5 ml 溶液を加え、 $-40^{\circ}\text{C}$  で 30 分間反応させた。反応液にメタノール (MeOH) を添加して反応を停止させ、再沈殿させることにより、8.70 g の淡黄色固体 (多分岐高分子 2) を 8.70 g 得た。得られた多分岐高分子 2 の重量平均分子量は、 $M_w = 112,000$ 、 $M_w/M_n = 1.19$  であった。

## (実施例 4)

## (7) 多分岐高分子の官能基変換 (多分岐高分子 4 の合成)

100 ml の反応容器に、実施例 2 で合成した多分岐高分子 (多分岐高分子 2) 0.5 g、酢酸カリウム 1.96 g ( $20.0\text{ mmol}$ )、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.20 g ( $0.6\text{ mmol}$ )、酢酸 0.1 ml、水 6.0 ml、およびクロロベンゼン 10 ml を加え、全容を  $80^{\circ}\text{C}$  で 5 日間攪拌した。

反応混合物を分液し、有機層を分取した。有機層を再沈殿することにより、0.7 g の薄茶色粘性物 (多分岐高分子 3) を得た。得られた多分岐高分子 3 の重量平均分子量は、 $M_w = 16,510$  であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  測定により、アセチル基との反応は、80% 転化率であることが確認された。

## 産業上の利用可能性：

以上述べたように、本発明の多分岐高分子は、分岐度が高いにも係わらず、分散度が小さく、しかも分岐末端に修飾が容易であることから、従来にはない特性を

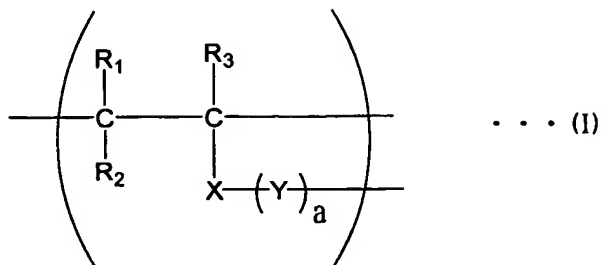
有する。

また、本発明の多分岐高分子は、ポリマーアームによる修飾、分岐鎖末端の官能基変換など目的に応じての多様な展開が容易である。

本発明の多分岐高分子は、レジスト、インキ、塗料、電気・電子材料、シーリング剤、フィルム原料などの硬化性樹脂や各種添加剤など、ナノスケールの構造制御を要する分子デバイスへの幅広い応用が可能であり、産業上の利用価値は高いといえる。

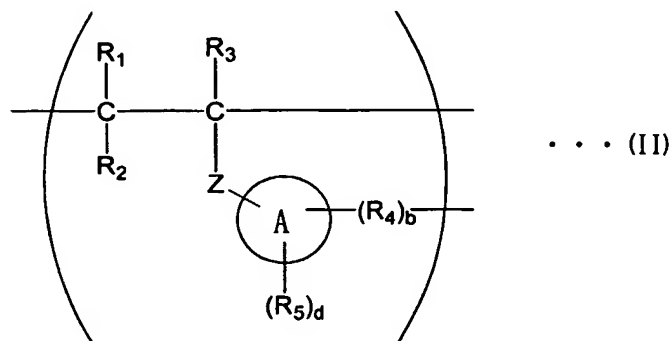
## 請求の範囲

## 1. 式 (I)



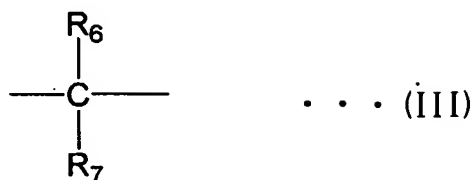
(式中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_1$  と  $R_3$  は、結合して環を形成してもよく、 $X$  は 3 価以上の連結基を表す。 $Y$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a$  は 2 以上の整数を表し、 $Y$  同士は同一であっても相異なっているもよい。) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする多分岐高分子。

## 2. 前記式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (II)



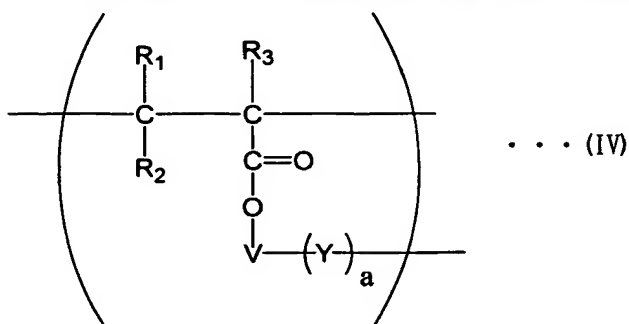
(式中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、 $Z$  は、単結合または 2 価以上の連結基を表し、 $A$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $R_4$  は、活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b$  は 2 以上の整数を表し、 $R_4$  同士は同一であっても相異なっているもよい。 $R_5$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d$  は 0 または 1 以上の整数を表し、 $d$  が 2 以上の場合、 $R_5$  同士は同一であっても相異なっているもよい。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の多分岐高分子。

3. 前記式 (II) 中、 $Z$  が単結合であり、 $A$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_4$  が、式 (III)



(式中、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または他の繰り返し単位との結合手を表す。ただし、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  が、同時に他の繰り返し単位との結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする請求項 2 に記載の多分岐高分子。

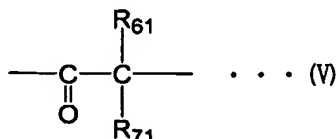
4. 前記式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (IV)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{Y}$ 、及び  $a$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{V}$  は、3 価以上の連結基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の多分岐高分子。

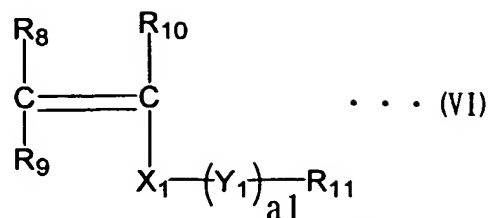
5. 前記式 (IV) 中、 $\text{V}$  が、アルキレンポリオキシ基であることを特徴とする請求項 4 に記載の多分岐高分子。

6. 前記式 (IV) 中、 $\text{Y}$  が、式 (V)



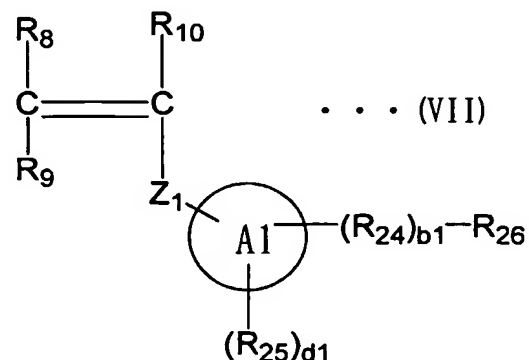
(式中、 $\text{R}_{61}$ 、及び  $\text{R}_{71}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または、他の繰り返し単位との結合手を表す。但し、 $\text{R}_{61}$ 、 $\text{R}_{71}$  が、同時に他の繰り返し単位の結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の多分岐高分子。

7. 式 (VI)



(式中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $\text{R}_8$  と  $\text{R}_{10}$  は、結合して環を形成してもよく、 $\text{X}_1$  は3価以上の連結基を表す。 $\text{Y}_1$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a1$  は2以上の整数を表し、 $\text{Y}_1$  同士は同一であっても相異なっているもよい。 $\text{R}_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物を、金属触媒を用いたリビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とする多分岐高分子。

8. 前記式 (VI) で表される化合物が、式 (VII)

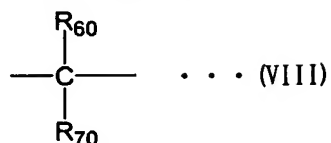


(式中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{Z}_1$  は、単結合または2価以上の連結基を表し、 $\text{A1}$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $\text{R}_{24}$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b1$  は2以上の整数を表し、 $\text{R}_{24}$  同士は同一であっても相異なっているもよい。 $\text{R}_{25}$  は、ハロゲン原子または有機基を表し、 $d1$  は0または1以上の整数を表し、 $d1$  が2以上の場合、 $\text{R}_{25}$  同士は、同一であっても相異なっているもよい。 $\text{R}_{26}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項7に記載の多分岐高分子。

9. 前記式 (VII) 中、 $\text{Z}_1$  が単結合であり、 $\text{A1}$  が芳香族炭化水素基であ

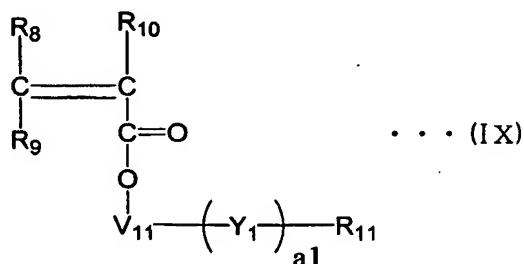


り、 $R_{24}$  が、式 (VII I)



(式中、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい C 1 ~ C 6 アルキル基を表す。ただし、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$  が、同時にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする請求項 8 に記載の多分岐高分子。

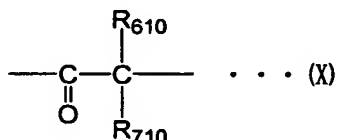
10. 前記式 (VI) で表される化合物が、式 (IX)



(式中、 $R_8 \sim R_{10}$  は、それぞれ前記と同じ意味を表し、 $V_{11}$  は、3 価以上の連結基を表し、 $Y_1$  は活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a1$  は 2 以上の整数を表し、 $Y_1$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の多分岐高分子。

11. 前記式 (IX) 中、 $V_{11}$  が、アルキレンポリオキシ基であることを特徴とする請求項 10 に記載の多分岐高分子。

12. 前記式 (IX) 中、 $Y_1$  が、式 (X)



(式中、 $R_{610}$ 、及び  $R_{710}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または、他の繰り返し単位との結合手を表す。但し、 $R_{610}$ 、 $R_{710}$  が、同時に他の繰り返し単位の結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする請求項 10 または 11 のいず

れかに記載の多分岐高分子。

13. 重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01～9.99の範囲であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の多分岐高分子。

14. 数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000の範囲であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の多分岐高分子。

15. 多分岐高分子が、ハイパーブランチポリマーであることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の多分岐高分子。

16. 炭素－炭素結合により分岐し、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01～9.99の範囲であることを特徴とするハイパーブランチポリマー。

17. 2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたりビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とするハイパーブランチポリマー。

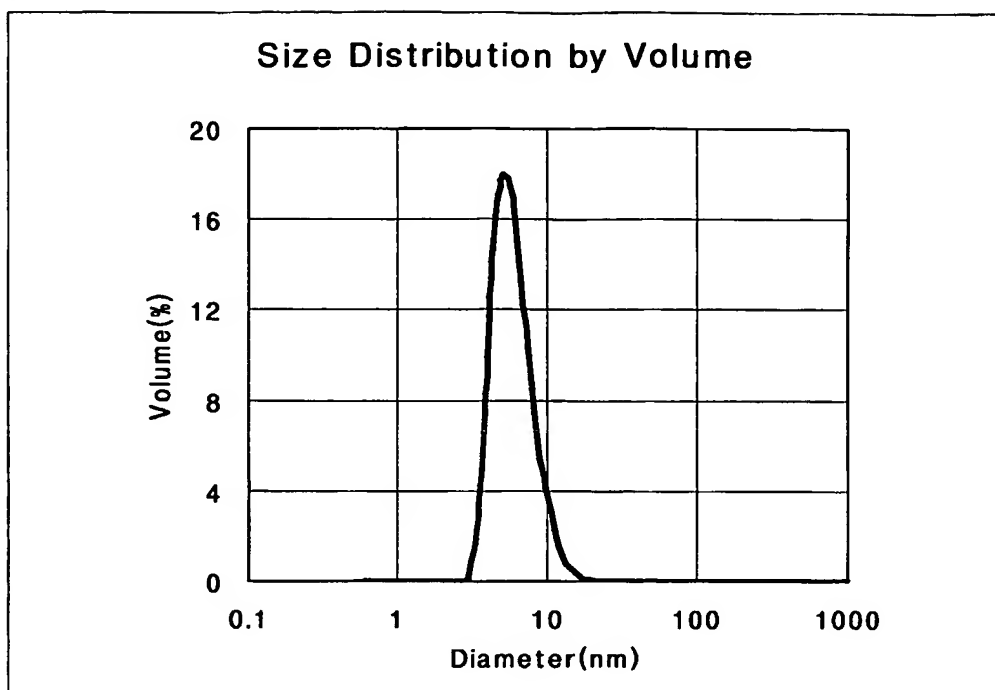
18. 数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000の範囲であることを特徴とする請求項16または17のいずれかに記載のハイパーブランチポリマー。

19. ポリマー末端に、官能基を有することを特徴とする請求項16～18のいずれかに記載のハイパーブランチポリマー。

20. 請求項1～15のいずれかに記載の多分岐高分子、または、請求項16～19のいずれかに記載のハイパーブランチポリマーをコアとすることを特徴とするスターポリマー。

## 図 面

第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017897

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/06, 12/16, 20/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F12/00-12/36, 20/00-20/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-363306 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 December, 1992 (16.12.92), Full text & EP 0464408 B1 & US 5102966 A	1-20
A	JP 05-043615 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 11-029617 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Full text (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 February, 2005 (15.02.05)

Date of mailing of the international search report  
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017897

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-344836 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text & EP 1038890 B1 & US 6414101 B1	1-20
A	JP 2001-181352 A (KRI International, Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 2002-226513 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full text (Family: none)	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017897

The subject matter of claims 16-20 involves all polymers which each has branches linked through a carbon-carbon bond and has a given molecular weight, etc. However, of the hyperbranched polymers claimed, those disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part, i.e., the polymers of claims 1-15. The polymers claimed are not considered to be supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search was made for the range which is disclosed in and supported by the description, i.e., the polymers of claims 1-15.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C08F 4/06, 12/16, 20/22

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C08F 12/00~12/36, 20/00~20/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 04-363306 A (積水化学工業株式会社) 199 2. 12. 16, 全文 & EP 0464408 B1 & U S 5102966 A	1-20
A	JP 05-043615 A (積水化学工業株式会社) 199 3. 02. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-029617 A (日本曹達株式会社) 1999. 0 2. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 02. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-344836 A (信越化学工業株式会社) 2000.12.12, 全文 & E P 1038890 B1 & US 6414101 B1	1-20
A	J P 2001-181352 A (株式会社関西新技術研究所) 2001.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 2002-226513 A (日本曹達株式会社) 2002.08.14, 全文 (ファミリーなし)	1-20



請求の範囲16～20に係る発明は、炭素－炭素結合により分岐し、所定の分子量等を有するあらゆるポリマーを包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのはクレームされたハイパーブランチポリマーのうち、請求の範囲1～15に記載されたポリマーというごく一部のものにしか過ぎず、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認められる。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている範囲、すなわち請求の範囲1～15に記載されたポリマーについて行った。